

PRODUCTION OF HYDROGENATED POLYMER

Publication number: JP58005304
Publication date: 1983-01-12
Inventor: MORITA HIDEO; FUKAWA ISABUROU; HIRAI HIDEFUMI
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- International: C08F8/00; C08F8/04; C08F8/00; (IPC1-7): C08F8/04
- European:
Application number: JP19810101310 19810701
Priority number(s): JP19810101310 19810701

[Report a data error here](#)

Abstract of JP58005304

PURPOSE: To obtain a hydrogenated polymer excellent in weather resistance, heat resistance, etc., under a mild hydrogenation condition within a short time, by hydrogenating a diene polymer with the aid of a hydrogenation catalyst comprising a noble metal colloid in methanol. **CONSTITUTION:** A noble metal compound such as palladium chloride or chloroplatinic acid is dissolved in methanol. A noble metal colloid is formed by adding an alkali metal methoxide (e.g., sodium methylate) or a reagent capable of forming an alkali metal methoxide in the system, e.g., sodium hydroxide, and a polar group-containing high-molecular compound (e.g., polyvinyl pyrrolidone) serving as a protective colloid to the above-produced solution to reduce the noble metal compound to the metal. The purpose hydrogenated polymer is obtained by hydrogenating a diene polymer (e.g., polyisoprene) in the presence of a hydrogenation catalyst comprising a methanol solution of the resulting noble metal colloid.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58—5304

⑫ Int. Cl.³
C 08 F 8/04

識別記号

庁内整理番号
6946—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 水添重合体の製造方法

⑮ 特 願 昭56—101310

⑯ 発明者 平井英史

⑰ 出 願 昭56(1981)7月1日

東京都目黒区祐天寺1丁目14番
10号

⑱ 発明者 森田英夫

⑲ 出願人 旭化成工業株式会社

川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号旭化成工業株式会社内

大阪市北区堂島浜1丁目2番6
号

⑳ 発明者 府川伊三郎

明細書

1. 発明の名称

水添重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

貴金属化合物のメタノール溶液を、アルカリ金属メトキシドまたは系内でアルカリ金属メトキシドを生成し得る試薬および保護コロイドとしての極性基をもつ合成高分子化合物の存在下に加熱することにより、該貴金属化合物を金属に還元して得られるメタノール中の貴金属コロイドをジエン系重合体の水添触媒として使用することを特徴とする水添重合体の製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、メタノール中の貴金属コロイドを水添触媒とする水添重合体の製造方法に関するものである。

重合体中に不飽和結合を有するジエン系重合体は、熱安定性、耐候性および耐オゾン性が劣り、これを改良する方法として該重合体を水添する方法が知られている。

かかる重合体の水添に使用される触媒としては、

(1) ニッケル、コバルトの有機酸塩またはアセチルアセトン塩と、有機アルミニウム等の還元剤を溶媒中で反応して得られるいわゆるチークラータイプの均一系触媒と、(2) ニッケル、パラジウム、ルテニウム等の金属を一般にカーボン、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒やラネーニッケル等の不均一系触媒などが知られている。

前者のチークラータイプの均一触媒は、不均一系触媒に比べ、低い温度と低い水素圧の緩かな水添条件で反応が進む特徴があり、また共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素共重合体を水添する際に共役ジエン部分を選択的に水添することが可能である。

しかしながら、この触媒は発火性の有機アルミニウムを原料として使用すること、又触媒自体が空気、水、その他の極性化合物に敏感で失活しやすく、水添に使用する重合体や溶媒中から、これらの失活の原因となる不純物をあらかじめ除去した

り、水素反応を空気、水を十分断つて行う必要がある等、取り扱いが難しく、繁雑となる。

又、水素反応の際に、重合体中に溶媒に不溶のゲルが生じやすいことも、この触媒の欠点の一つである。

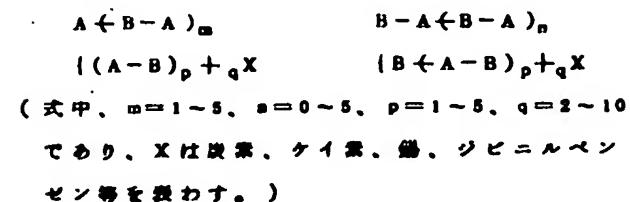
一方、不均一系触媒は一般に活性が低く、水素反応条件は高温、高圧の厳しい条件となる。とくに、触媒と重合体が接触して反応が進むため、重合体では大きな立体障害を受けて水素しにくい。水素反応を促進するためには、特に高温かつ高圧での反応が必要となるが、この際、重合体の分解やゲル化が起きやすい。

又、一般に不均一系触媒では水素の選択性がなく、共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素共重合体を水素すると共役ジエン部とビニル置換芳香族炭化水素部が同時に水素される。水素の通常の目的は共役ジエン部の不飽和結合を無くし、耐候性と熱安定性を改良することにあるので、芳香族部分まで水素することはメリットがなく、水素消費量が増える不利を招くものである。

- 3 -

エン共重合体、ステレン-イソブレン共重合体、NBRである。

このうち、特に共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素のブロック共重合体は、熱可塑性弹性体として、加硫せずに使用されるため、耐候性と熱安定性の劣る点が問題となつており、水素によつてこれら物性を改善することの、工業的意義は極めて大きい。かかるブロック共重合体とは少なくとも一つのビニル置換芳香族炭化水素を主とした重合体ブロックAと少なくとも一つの共役ジエンを主とした重合体ブロックBを有する共重合体で、たとえば次のような一般式で示される。ブロックAには少量の共役ジエンが、またブロックBには少量のビニル置換芳香族炭化水素が含まれていてよい。



- 5 -

本発明者らは、かかる問題点を解決すべく、試験検討した結果、取り扱い容易なメタノール中の貴金属コロイドを触媒としてジエン系重合体を水素すると、穏かな水素条件においても、極めて速い速度で水素反応が選択的に進み、かつ得られた水素重合体はゲルがほとんど含まれていないことを見い出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、貴金属化合物のメタノール溶液を、アルカリ金属メトキシドまたは系内でアルカリ金属メトキシドを生成し得る試薬および保護コロイドとしての極性基をもつ成高分子化合物の存在下に加熱することにより、該貴金属化合物を金属に還元して得られるメタノール中の貴金属コロイドを水素触媒として使用することを特徴とするジエン系重合体の水素方法である。

本発明に用いられるジエン系重合体としては、共役ジエン重合体、共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素の共重合体、共役ジエンとアクリロニトリルとの共重合体が含まれる。たとえば、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ステレン-ブタジ

- 4 -

一般式 $A \leftarrow B - A \right)_m, B - A \leftarrow B - A \right)_n$ で示される直鎖状重合体は、有機アルカリ金属触媒を用い、共役ジエン単体量とビニル置換芳香族炭化水素單体量を逐次添加して重合することにより製造できる。

また、 $| (A-B)_p +_q X$ と $| (B-A-B)_p +_q X$ で示される分岐型、ラジアル型あるいは星型のブロック共重合体は、上記の方法でつくつたブロック共重合体のリビング末端を、ヘロゲン化炭化水素、四塩化ケイ素、四塩化スズ、ジビニルベンゼン等のカップリング剤でカップリングすることにより製造できる。

かかるブロック共重合体中のビニル置換芳香族炭化水素重合体の含有量は好ましくは 10 ないし 80 % である。

さらに好ましくは、本発明に使用されるブロック共重合体は、ステレン-ブタジエン共重合体あるいはステレン-イソブレン共重合体であり、前者についてはブタジエン部分のミクロ構造がビニル結合 30 ~ 70 %、1,4-結合(シス結合とトラン

- 6 -

量は、1,000ないし1,000,000である。

本発明に使用される貴金属コロイドとしては、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、白金、ルテニウム、金および銀のコロイドがあげられる。

本発明の貴金属コロイドの製造に使用される貴金属化合物は、メタノール可溶性の化合物の形、たとえば、塩化ロジウム(IV)、塩化パラジウム(II)、塩化イリジウム酸塩、酸化オスミウム(IV)、塩化白金酸、塩化金酸、硝酸銀、塩化ルテニウム(IV)等の形で使用される。

活性基をもつ合成高分子化合物としては、メタノールに可溶性であり、保護コロイドとして通常使用される型のもの、たとえばポリビニルビロイドン、ビニルビロイドンとビニルアセテート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ステレン、メチルメタアクリレート、ビニルイミダゾール等のモノマーとの(グラフト)共重合体、ポリメチルビニルエーテル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸のトリエチルアンモニウム

- 8 -

アルコートを使用し得る。

本発明に使用される貴金属コロイドは、貴金属化合物、保護コロイドとしての高分子化合物およびアルカリ金属メトキシドまたはこれを生成し得る試薬をいずれもメタノール中に溶解し、この混合物を加熱して貴金属を還元することにより製造できる。また、この時メタノールに他の溶媒、アトラヒドロフラン、トルエン等を、貴金属化合物や高分子化合物が沈殿しない相應の量を加え、混合溶媒中で貴金属コロイドを合成してもよい。

本発明の水素反応に使用される溶媒としては、ジエン重合体を溶解する各種溶媒、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族飽和炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、ヤシレン等の芳香族炭化水素、アトラヒドロフラン、エチルエーテル等のエーグル及びそれらの混合物が使用される。触媒として使用される貴金属コロイドは通常メタノール溶液となつてゐるため、メタノールと親和性のある溶媒、アトラヒドロフ

- 10 -

ンス結合)70~80%である。これらのブロック共重合体は、水浴した後、オレフィン部分がゴム弹性を有するため、工業的価値が高いばかりでなく、水素重合体の溶液が均一で粘度が低く、水素反応がし易くかつ水素重合体と触媒及び溶媒との分離が容易となる。

本発明に用いられるジエン系重合体のうち、工業的意義の大きいその他のものとしては、ポリイソブレンとハイビニルのホリブタジエンが上げられる。後者は、ブタジエン部のミクロ構造がビニル結合30~70%、1,4-結合(シス結合とトランス結合)70~30%のホリブタジエンであり、この範囲のホリブタジエンの水溶液は、エチレン-ブタジエンの共重合体ゴムとなり、エチレン-ブロピレンゴム類似のオレフィン系ゴムが得られるため工業的価値が高いばかりでなく、水素重合体の溶液が均一で粘度が低いため、水素反応がし易くかつ水素重合体と触媒及び溶媒との分離が容易となる。

本発明に使用される共役ジエン系重合体の分子

- 7 -

塩、ポリエチルアクリレート、ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)、ポリメタアクリルアミド、ポリアリルアルコール、ポリビニルアルコールの部分アセチル化物、ポリ無水マレイン酸、ポリビニルビリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルベンゾイミダゾール、ポリメチルビニルイミダゾールである。特にポリビニルビロイドンが好都合に使用される。かかる高分子化合物の重合度は約10~5,000が適当である。本発明に用いられるアルカリ金属メトキシドとしては、ナトリウムメラートまたはカリウムメラートの使用が好ましく、また界内でアルカリ金属メトキシドを生成し得る試薬としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等アルカリ金属水酸化物、金属ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムアミド、カリウムアミド等のアルカリ金属アミドまたはナトリウムエテラート、カリウムエテラート、ナトリウムプロピラート、カリウムプロピラート等の炭素数2以上の種々のアルカリ金

- 9 -

ン、トルエン、ベンゼン等の使用が好ましい。メタノールは、共役ジエン系重合体の貴溶媒であるから、触媒中のメタノールと水溶媒の比率は適当に選択し、共役ジエン系重合体が沈殿しないようしなければならない。

さらに、一般に水溶媒は保護コロイドとしての高分子化合物たとえばポリビニルピロリドンの貴溶媒であるので、触媒中のメタノールに対する水溶媒の比率を余り上げると、該高分子化合物が沈殿してしまうので、適当な比率を選択する必要がある。

本発明の水溶温度は120℃以下、好ましくは100℃以下で行われる。室温でも十分に速い速度で水溶反応は進行する。共役ジエン-ビニル芳香族炭化水素共重合体を水溶すると、温度によらず共役ジエン部分のみが選択的に水溶され、芳香族は水溶されない。

使用される水素の圧力は、常圧ないし200kPa²である。

水溶反応時間は、水溶条件と所望の水溶率に依

- 11 -

触媒はメタノールに溶解性で沈殿しないので、水溶重合体との分離は容易である。

水溶重合体の水溶率は、紫外線吸収スペクトル(UV)と赤外線吸収スペクトル(IV)あるいは核磁気共鳴スペクトル(NMR)から計算した。ステレン-ブタジエン共重合体の場合について、詳細な説明を行うと、まず250mμのステレン部分の紫外線吸収スペクトルより、水溶前及び水溶後の重合体のステレン含有量を計算する。本発明の触媒を使用した場合、一般に水溶前後でステレン含有量は全く変らず、したがつて、ステレン部分は全く水溶されないと結論した。ブタジエン部の水溶率は、水溶前後の重合体のIVスペクトルを用いて690cm⁻¹のステレン部の吸収を標準にして、ブタジエン部の724, 911, 967cm⁻¹の吸収の変化から計算した。なお、ポリブタジエン等ではNMRによつて水溶率を測定した。

以上のように、本発明によつてゲルの無いジエン系重合体の選択水溶物を、取り扱い容易な触媒を用いて、種かな反応条件で、短時間に得ること

存するが、通常1分ないし30時間である。

水溶触媒の量は、共役ジエン系重合体100部当り、貴金属重量として5重量部ないし0.001重量部の範囲であり、好ましくは1重量部以下である。一般に、触媒量が多くなるにつれて反応速度は速くなる。触媒は通常、水溶反応の最初に全量加えるが、これを何回かに分けて加えたり、あるいは連続的に反応系に加えてもよい。

水溶反応はバッチ方式、連続方式のどちらでもよい。

各種のアルコールおよびエーテルは、触媒を活性化する働きがあるので、ジエン系重合体の溶解性を特に低下させない範囲で、水溶触媒の活性が低下した時に加えることにより、再び反応を促進することも可能である。

水溶反応の進行は、水溶収量で追跡することが可能で、所望の水溶率に達したならば、系内の水素を窒素に置換して反応を停止する。

水溶反応溶液は多量のメタノール中に投入すれば、水溶重合体の白色沈殿が得られる。コロイド

- 12 -

が可能となり、その工業的意義は大きい。

本発明で得られる水溶重合体は、耐候性と熱安定性のすぐれた熱可塑性弹性体もしくは熱可塑性樹脂として、あるいは、耐候性、熱安定性のすぐれたオレフイン系加硫ゴムとして使用される。また、該水溶共重合体に安定剤、紫外線吸収剤、オイル、フィラー、各種ゴムや樹脂等をブレンドして使用することも可能である。

以下、実施例を挙げ、本発明の具体的実施態様を示すが、これは本発明の趣旨をより具体的に説明するものであつて、本発明を限定するものではない。

実施例1

(触媒の合成)

塩化ロジウム(IV)(RbO₂·3H₂O、日本エンゲルハルト製)0.50gおよびポリビニルピロリドン(東京化成製、数平均分子量40,000)8.56gを別々に300mLづつのメタノールに溶解する。この二液を混合後、40分間還流加熱してオレンジ色溶液とする。つづて、還流を保つたまま水酸化ナト

- 13 -

- 13 -

リウム 0.40 g のメタノール溶液 160 mL を 10 分間にわたり滴下し、さらに 30 分間還流加熱して、黒褐色均一なロジウムコロイド溶液（ロジウム金属／溶液 = 0.25 P/1 g）を得た。

（重合体の合成）

攪拌機付 1.0 L のオートクレーブ中にシクロヘキサン 4,000 mL、ステレンモノマー 150 mL とローブチルリチウム 1.1 g を加え、60°C、3 時間重合し、ついでブタジエンモノマー 700 mL とテトラヒドロフランをローブチルリチウム／テトラヒドロフラン（モル比）= 2.0 の割合で加え、40°C で 2 時間重合した。最後に 150 mL のステレンモノマーを添加し、60°C、3 時間重合した。得られた重合体は、ステレン含有量 30%、ブロックステレン含有量 29.5%、ブタジエン部分のミクロ構造は、1・4-結合（シス及びトランス結合）が 55%、1・2-ビニル結合含有量が 45% で、数平均分子量約 6 万のステレン-ブタジエン-ステレン型 3 組ブロック共重合体であつた。ポリマー溶液は大量のメタノール中に加え、ポリマーを沈殿させ

- 15 -

エンを使用する以外は、実施例 1 と同じ方法で水素反応を行つた。その結果、反応溶液は反応開始前後共に不透明であつたが、粗雑の沈殿は認められなかつた。反応開始から 10 分後には水素圧は 3.8 kPa/cm² に、30 分後の水素圧は 1.8 kPa/cm² まで低下した。30 分後の重合体の水溶率は、ステレン部分 0%，ジエン部分 83% であつた。

実施例 3

電極で 5 kPa/cm² の水素圧をかけたのち、水素反応温度を 80°C にする以外は、実施例 1 と同じ方法で水素反応を行つた。反応開始から 20 分後の重合体の水溶率は、ステレン部分 0%，ジエン部分 75% であつた。

実施例 4

実施例 1 と同じ方法で水素反応を 20 分間行つたのち、ロジウムコロイド溶液 40 mL とテトラヒドロフラン 100 mL を追加し、反応系を再び 5 kPa/cm² まで加圧し、60 分間水素反応を行つた。得られた重合体の水溶率は、ブタジエン部 98%，ステレン部 0% であつた。水溶された重合体を压

分離し、真空乾燥した。

（水素反応）

上記ロジウムコロイド溶液 40 mL と、上記ステレン-ブタジエン共重合体 1.0 L をテトラヒドロフラン 200 mL に溶解した溶液を混合した。混合液は均一透明な黒褐色溶液であつた。ロジウム金属／ポリマーの重量比は 0.1/100 である。この混合溶液を 1.0 L のオートクレーブに仕込み、系内を空氣置換した後、水素置換する。ついで、水素圧を 5 kPa/cm² (ダージ圧、以下同じ) に上げ、搅拌しながら加熱（約 18°C）で水素反応を行つた。反応開始から 10 分後には水素圧は 3.6 kPa/cm² に、20 分後には 2.2 kPa/cm² まで低下したので反応を停止した。反応溶液から水溶重合体を分離し、水溶率を測定したところ、ステレン部分の水溶率は 0%、ジエン部分の水溶率は 72% であつた。また、水溶重合体中には全くゲルは認められず、重合体はトルエンに完全に溶解した。

実施例 2

実施例 1 のテトラヒドロフランのかわりにトル

- 16 -

離成形し、物性を測定した結果、引張強度 320 kPa/cm²、伸び 900% の弾性体であつた。

実施例 5

実施例 1 のテトラヒドロフラン 200 mL のかわりに、テトラヒドロフラン 100 mL とシクロヘキサン 100 mL の混合溶液を用いる以外は、実施例 1 と同じ方法で水素反応を行つた。反応開始から 20 分後の水溶率は、ブタジエン部 70% であつた。これにメタノール 20 mL を反応系に滴下した。ついで、反応系を再び 5.0 kPa/cm² にあげて水素反応を 20 分間行つたところ、水溶率は、ブタジエン部 85% まで向上し、反応溶液は反応全期間を通じて透明均一であつた。

実施例 6

実施例 1 のテトラヒドロフランのかわりにノルマルヘキサンを使用し、80°C で水素反応を行つた以外は、実施例 1 と同じ方法で水素反応を行つた。反応溶液は、黒色透明の重合体溶液相と褐色均一の溶媒溶液相の 2 相に分離するが、搅拌すると溶液溶液相は非常に細かい液滴となり重合体溶

- 18 -

液相に分散する。反応終了後攪拌を停止し、しばらく静置すると2相に分離するので、重合体を油層から分離した。

反応開始から1時間後の水溶率は、ブタジエン部40%であり、ステレン部分は水溶されなかつた。ブタジエン部のうち、1・2-ビニル結合が僅々100%選択的に水溶された。

実施例7

(重合体の合成)

攪拌機付10Lのオートクレーブ中にヘキサン4,000mL、ブタジエンモノマーとローブチルリチウム1.1T及びテトラヒドロフランをローブチルリチウム/テトラヒドロフラン(モル比)=2.0の割合で加え、40℃で2時間重合した。得られた重合体は、1・4-結合(シス及びトランス結合)が54%、1・2-ビニル結合含有量46%で、数平均分子量が約7万のブタジエン重合体であつた。このポリマー溶液を乾燥した。

(水溶反応)

実施例1のステレン-ブタジエン共重合体にか

- 19 -

と、テトラヒドロフラン60mLとシクロヘキサン40mLの混合溶液とを混合した。混合した後は、均一透明な黒褐色溶液であつた。ロジウム金属/ポリマーの重量比は1/100である。この溶液を、水素圧5kPa/cm²で、室温で5分間水溶反応を行つて停止した。水溶率は、ブタジエン部88%、ステレン部0%であつた。

実施例8

(触媒の合成)

塩化パラジウム(I)(PdO₈、日本エンゲルヘルド製)0.928Tとポリビニルビロリドン12.7Tを別々に200mLづつのメタノールに溶解する。この二液を混合し、さらにテトラヒドロフラン150mLを加えたのち、2時間還元加熱し、つぎに還元を保つたまま水酸化ナトリウム0.86Tのメタノール溶液50mLを30分間にわたり滴下し、さらに30分間還元加熱して、黒褐色均一のパラジウムコロイド溶液(パラジウム金属/溶液=0.924T/18)を得た。

(水溶反応)

- 21 -

えて上記のブタジエン重合体を用いる以外は、実施例1と同じ方法で水溶反応を行つた。反応開始から30分後の水溶率は69%であつた。

実施例9

(触媒の合成)

塩化ロジウム(IV)(RhO₈·3H₂O、日本エンゲルヘルド製)1.0Tおよびポリビニルビロリドン(東京化成製、平均分子量40,000)17.1Tを別々に360mLづつのメタノールとテトラヒドロフランの混合溶液(メタノール/テトラヒドロフラン(容積比)=100/260)に溶解する。この二液を混合後、30分間還元加熱してオレンジ溶液とする。つぎに還元を保つたままナトリウムメチアート1Tのメタノール溶液40mLを8分間にわたり滴下し、さらに完全に黒褐色に変化するまで20分間還元加熱して均一なロジウムコロイド溶液(ロジウム金属/溶液=0.548T/18)を得た。

(水溶反応)

上記ロジウムコロイド溶液200mLと、実施例1で合成したステレン-ブタジエン共重合体10T

- 20 -

実施例1のロジウムコロイド溶液にかえて上記パラジウムコロイド溶液を使用する以外は、実施例1と同じ方法で水溶反応を行つた。30分後のブタジエン部分の水溶率は、71%であつた。

実施例10

(触媒の合成)

塩化イリジウム酸ナトリウム(NiIrO₈、米山薬品製)0.50Tおよびポリビニルビロリドンを用い、アルカリとして水酸化ナトリウムを添加して実施例1の触媒の合成と同一の操作で黒褐色均一のイリジウムコロイド溶液(イリジウム金属/溶液=0.48K、イリジウム金属/溶液=1.0)を得た。

(水溶反応)

実施例1のロジウムコロイド溶液にかえて上記イリジウムコロイド溶液を用いる以外は、実施例1と同じ方法で水溶反応を行つた。30分後のブタジエン部分の水溶率は、63%であつた。

比較例1

実施例7で合成したブタジエン重合体10Tをテトラヒドロフラン200mLに溶解し、ロジウムカ

- 22 -

ーポン（日本エンゲルhardt製、ロジウム 5%担持）2.9を加え、水素圧 5 kg/cm²、温度（約18°C）で水素反応を行つた。ロジウム金属/ポリマーの重量比は 1/100 となる。6 時間反応後の水素率は 30% であつた。

実施例 1-1

（重合体の合成）

搅拌機付 10 L のオートクレーブ中にシクロヘキサン 4,000 mL、ステレンモノマー 300 mL とローブテルリチウム 4.4 g を加え、60°C で 3 時間重合し、ついでブタジエンモノマー 700 mL とテトラヒドロフランを、ローブテルリチウム/テトラヒドロフラン（モル比）= 2.0 の割合で加え、60°C で 3 時間重合した。最後にローブテルリチウムの 1/4 モルの塩基化ケイ素を加えてカップリングさせ、ラジアル型のブロックポリマーを得た。得られたポリマーは、ステレン含有量 30%、ブロックステレン含有量 20%、ブタジエン部分のキクロ構造は、1・4-結合（シス及びトランス結合）が 57%，1・2-ビニル結合含有量が 43% であつた。

- 23 -

実施例 1-3

（重合体の合成）

搅拌機付 10 L のオートクレーブ中にシクロヘキサン 4,000 mL、ステレンモノマー 150 mL とローブテルリチウム 1.1 g を加え、60°C で 3 時間重合し、ついでイソブレンモノマー 700 mL を加え、40°C で 2 時間重合した。最後に 150 mL のステレンモノマーを添加し、60°C で 3 時間重合を行つた。得られた重合体は、ステレン含有量 30%、数平均分子量が約 6 万のステレン-イソブレン-ステレン 3 種ブロック共重合体であつた。

（水素反応）

実施例 1 のステレン-ブタジエン共重合体に加えて、上記ステレン-イソブレン-ステレン 3 種ブロック共重合体を用いる以外は、実施例 1 と同じ方法で水素反応を行つた。反応開始から 40 分後の水素率は、64% であつた。

特開昭58-5304 (7)
平均分子量が約 6 万のブロックポリマーであつた。

（水素反応）

実施例 1 のステレン-ブタジエン共重合体に加えて上記ラジカル型のブロックポリマーを用いる以外は、実施例 1 と同じ方法で水素反応を行つた。反応開始から 40 分後の水素率は、65% であつた。

実施例 1-2

（重合体の合成）

搅拌機付 10 L のオートクレーブ中にヘキサン 4,000 mL、イソブレンモノマー 1000 mL 及びローブテルリチウム 1.1 g を加え、40°C で 2 時間重合を行つた。得られた重合体は、数平均分子量が約 68,000 のポリイソブレンであつた。

（水素反応）

実施例 1 のステレン-ブタジエン共重合体に加えて上記ポリイソブレンを用いる以外は、実施例 1 と同じ方法で水素反応を行つた。反応開始から 40 分後の水素率は 68% であつた。

- 24 -